

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

 PARIS

(11) N° de publication :
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

2 822 374

(21) N° d'enregistrement national :

01 03832

(51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.03.01.

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : AUDOUSSET MARIE PASCALE.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
 demande : 27.09.02 Bulletin 02/39.

(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
 présent fascicule*

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(60) Références à d'autres documents nationaux
 apparentés :

(54) COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES DE
 PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT PYRROLIDINYLE.

(57) L'invention a pour objet de nouvelles compositions
 pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques compre-
 nant une première base d'oxydation du type paraphénylè-
 nediamine à groupement pyrrolidinylique, une deuxième base
 d'oxydation du type paraphénylène diamine et un coupleur
 du type 1, 3-dihydroxybenzène.

L'invention a aussi pour objet un procédé de teinture et
 un dispositif mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 822 374 - A1



**COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT
DES DERIVES DE PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT PYRROLIDINYLE**

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture
5 d'oxydation des fibres kératiniques comprenant une première base d'oxydation du type paraphénylenediamine à groupement pyrrolidinyle, une deuxième base d'oxydation du type paraphénylène diamine et un coupleur du type 1,3-dihydroxybenzène, ainsi que un procédé de teinture et un dispositif mettant en œuvre ces compositions.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
10 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Ces bases d'oxydation sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants,
15 peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les
20 métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
25 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de
30 coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Dans le domaine de la coloration capillaire, il est connu depuis longtemps d'utiliser la paraphénylenediamine ou la paratoluènediamine comme bases d'oxydation afin d'obtenir une coloration permanente. Ces bases permettent d'obtenir avec des
35 coupleurs d'oxydation des nuances variées.

Depuis de nombreuses années, il existe un besoin constant de développer de nouvelles bases d'oxydation, (encore appelées développeurs) permettant d'obtenir une

gamme de nuances plus riche et d'améliorer la résistance de la couleur aux agents extérieurs.

Le brevet US 5,851,237 propose ainsi l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique afin de 5 remplacer la paraphénylènediamine. A ce titre, le même brevet propose très préférentiellement l'utilisation de la 1-(4-aminophényl)pyrrolidine comme substitut de la paraphénylènediamine.

Or, il est connu dans la littérature que le 1-(4-aminophényl)pyrrolidine possède une activité fortement allergène (R.L. Bent et coll., J.A.C.S. 73, 3100, 1951).

10 Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy afin de remplacer la paraphénylènediamine. Comme composés préférés, ledit brevet propose le N-(4-aminophényl)-2-(hydroxyméthyl)-pyrrolidine substitué par un atome d'hydrogène ou un 15 radical méthyle en position 3. Cependant, il est clairement établi que ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou avec la paratoluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

20 La demande de brevet JP 11158048 propose des compositions de coloration capillaires offrant de bonnes propriétés d'étalement, de facilité d'application et de tenue au shampoing. Ces compositions contiennent au moins un composé choisi parmi des dérivés de paraphénylènediamine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés

25 En terme de pouvoir colorant, de facilité d'application, d'uniformité de teinte et de tenue au shampoing, cette demande de brevet met en évidence que les dérivés N-(3-isopropoxy-4-aminophényl)-2,5-diméthylpyrrolidine, 1-(3-méthyl 4-Amino-phényl) 2,5-dihydroxyéthyl-pyrrolidine, N-(3-méthyl-4-aminophényl)-3-(2-hydroxyéthoxy)pyrrolidine, et N-(3-méthyl-4-aminophényl)-2-méthyl-4-hydroxypyrrrolidine se comportent comme des bases d'oxydation équivalentes aux dérivés de paraphénylènediamine dont l'atome 30 d'azote est compris dans un cycle à 6 chaînons pipéridinique fonctionnalisé.

Or, il est connu que lorsque l'un des atomes d'azote des dérivés de paraphénylènediamine est compris dans un cycle à 6 chaînons, notamment pipéridinique, l'énergie d'activation pour conduire à la forme oxydée quinonimine correspondante est parmi la plus élevée de la série des paraphénylènediamine N,N-disubstituées. Par conséquent, les réactions de condensation oxydative de telles bases avec ou sans coupleurs sont cinétiquement et énergétiquement défavorisées et les compositions tinctoriales contenant de telles bases d'oxydation confèrent aux cheveux des propriétés insuffisantes au niveau de l'intensité et de l'uniformité de la couleur 35

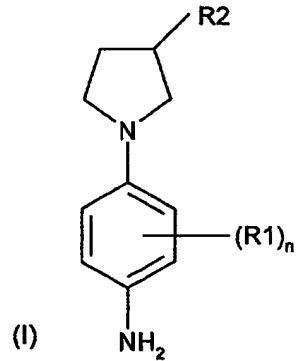
comparativement à celles contenant de la para-phénylénediamine ou de la paratoluènediamine.

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions pour la teinture des fibres kératiniques contenant une base d'oxydation qui ne présente 5 pas les inconvénients de la technique antérieure. En particulier, le but de l'invention est de fournir des compositions de teinture conférant aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux, ainsi qu'une bonne innocuité.

10 Ce but est atteint avec la présente invention qui concerne une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

- une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de

15 paraphénylénediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

20 - R_1 représente un atome d'halogène ; une chaîne carbonée en C_1-C_7 , saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant être sous forme de cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupe SO_2 ou par un atome d'halogène, le radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

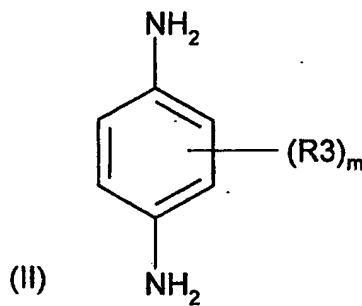
25 - R_2 représente un radical hydroxyle, un groupement $-OR$ dans lequel R représente un radical alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, alcoxy en C_1-C_2 , amino, et aminoalkyle en C_1-C_2 , ou un radical en C_3-C_4 substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ; un groupement $-NR'R''$ dans lequel R' et R'' représentent,

indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C1-C4 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C1-C2, amino et aminoalkyle en C1-C2 ; un groupement acétoxy ou un groupement acétomido,

5 - n est 0, 1 ou 2, étant entendu que lorsque n est égal à 2 alors les radicaux R1 peuvent être identiques ou différents,

- une deuxième base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle

15 - R3 représente un atome d'halogène ; une chaîne carbonée en C₁-C₇, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant être sous forme de cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupe SO₂ ou par un atome d'halogène, le radical R3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

20 - m est égal à 0, 1 ou 2, étant entendu que lorsque m est égal à 2 alors les radicaux R3 peuvent être identiques ou différents,

- au moins un coupleur 1,3-dihydroxybenzène pouvant être substitué sur le cycle benzénique par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, amino, monoalkylamino, dialkylamino, halogène, -CO₂H ou SO₃H, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, ou leur sel d'addition avec un acide ou une base.

Lorsque n est égal à zéro, le composé de formule (I) est une 4-aminophénol pyrrolidine substituée sur le cycle pyrrolidine.

25 Lorsque m est égal à zéro, le composé de formule (II) est la paraphénylènediamine.

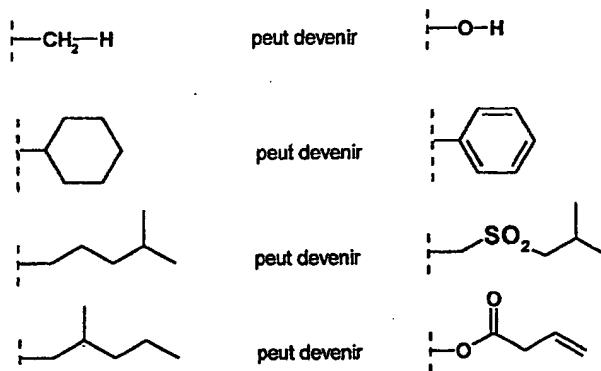
30 Sauf indication contraire, tous les radicaux, chaînes ou groupements définis dans la présente invention sont linéaires ou ramifiés. Le terme alkyle seul ou dans un

groupement signifie un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, sauf autre indication.

La composition de l'invention permet de façon surprenante d'obtenir une coloration puissante et tenace qui ne présente pas les inconvénients liés à l'utilisation des 5 bases paraphénylenediamines connues de la technique antérieure dont un des azotes forme un cycle à 5 chaînons.

Selon une variante préférée de l'invention, la première base d'oxydation de formule (I) est telle que R2 représente un radical choisi parmi les radicaux hydroxyle et NR'R'', R' et R'' étant tel que définis précédemment. De préférence, R2 représente un 10 radical hydroxyle, amino, mono- ou di-alkylamino pouvant être substitué par un hydroxyle. A titre d'exemple, R2 représente un radical hydroxyle, amino, méthylamino, diméthylamino, hydroxyéthylamino.

Dans la formule (I), lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes 15 de carbone du radical R1 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et/ou que ledit radical R1 peut contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



20

En particulier, R1 peut représenter un radical choisi parmi les radicaux hydroxyle ; vinyle ; allyle ; alkyle en C1-C4 pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle, alcoxy en C1-C4, amino ou carboxy ; alcoxy en C1-C4 substitué par hydroxyle, alcoxy en C1-C4, amino ou carboxy.

25

A titre d'exemple, R1 peut être un atome de chlore ou de brome, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxyloxy.

30

De préférence, la première base de formule (I) est telle que n est égal 0.

La deuxième base d'oxydation de formule (II) est de préférence telle que m est égal à 0 ou m est égal à 1 et R3 représente un radical alkyle en C1-C4, de préférence en C1.

Le coupleur 1, 3-dihydroxybenzène est de préférence choisi parmi la 5 résorcine, la 2-méthyl résorcine, la 4-chlororésorcine, la 2-chlororésorcine, la 2-méthyl 5,6-dichlororésorcine.

Une composition selon l'invention particulièrement préférée comprend une première base d'oxydation de formule (I) dans laquelle n est égal à 0 et R2 représente un radical hydroxyle ou amino, une deuxième base d'oxydation de formule (II) dans laquelle 10 m est 0 ou 1 et R3, représente un groupe alkyle en C1-C4, et le 1, 3-dihydroxybenzène en tant que coupleur.

La composition selon l'invention peut être telle que la première base d'oxydation, la deuxième base d'oxydation et le coupleur sont, chacun, présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids total de la 15 composition, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de l'invention est de préférence telle que le rapport molaire entre la deuxième base d'oxydation de formule (II) et la première base d'oxydation de formule (I) est supérieur à 2 et/ou le rapport molaire entre le coupleur du type 1,3-dihydroxybenzène et la première base d'oxydation de formule (I) est supérieur à 2.

20 Dans la formule (I), le carbone asymétrique substitué par le radical R2 peut être de configuration (R) et/ou (S).

La composition de l'invention peut comprendre une ou plusieurs bases additionnelles choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation, mais différentes des bases d'oxydation de formules (I) ou (II) définies 25 précédemment. Ces bases sont par exemple des paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, la N,N-diméthyl paraphénylénediamine, la N,N-diéthyl paraphénylénediamine, la N,N-dipropyl 30 paraphénylénediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylénediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylénediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylénediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylénediamine, la 35 N-phényl paraphénylénediamine, la 2-N- β -hydroxyéthylamino-5-toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylénediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -

hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

–

20 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-

5 diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le

10 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino

15 pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation additionnelles sont par exemple présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de préférence entre 0,005 et 6 %, en poids du poids total de la composition

20 La composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques autres que le 1,3-dihydroxybenzène. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols et les coupleurs hétérocycliques.

25 A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylénedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2 méthyl-30 1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition.

35 Lorsqu'ils sont présents, la ou les coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,05 à 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention pour les bases d'oxydation et les

coupeurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre de l'invention sont par exemple choisis parmi les sels d'addition avec la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs cationiques, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthéniques.

10 Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

15 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

20 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également comprendre divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, associatifs ou non des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

25 Ces adjuvants sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,001 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

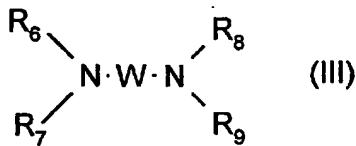
30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

35 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à

la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide 5 sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de 10 formule (III) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupe hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou 15 différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition selon la présente 25 invention telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente 30 invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres 35 kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-5 réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

10 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et 15 tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme la composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la 25 demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES DE TEINTURE EN MILIEU ALCALINExemple 1

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes conformes à l'invention (en 5 grammes):

Exemples	1	2	3	4	5
le N-(4-aminophényl)-3-hydroxy-pyrrolidine, 2HCl	0,036	0,21	0,16	0,21	0,036
paraphénylénediamine	0,28	1,37	1,37	1,37	0,28
1,3 dihydroxybenzène	0,21	0,75	0,75	0,75	0,21
3-aminophénol	0,034	0,07	-	-	-
4-méthyl aminophénol, H ₂ SO ₄	0,018	-	-	-	-
6-hydroxy benzomorpholine	-	0,04	-	-	-
1-β-hydroxyéthoxy-2,4-diaminobenzène, 2HCl	0,009	-	-	-	-
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g				

(*) Support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69 g M.A
- Acide oléique	3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO	7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A	3,0 g M.A.
- Alcool oléique	5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
- Propylèneglycol	3,5 g
- Alcool éthylique	7,0 g
- Dipropylèneglycol	0,5 g
- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455 g M.A
- Acétate d'ammonium	0,8 g

- Antioxydant, séquestrant	q.s.
- Parfum, conservateur	q.s.
- Ammoniaque à 20 % de NH ₃	10,2 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale avec une quantité égale d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) et présentant un pH d'environ 3.

5 Chaque mélange obtenu présentait un pH d'environ 9,5 et a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Après 30 min., les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées puis séchées.

10 Les mèches de cheveux ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLES	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS
1	Châtain clair Naturel
2	Châtain foncé Naturel
3	Châtain foncé Cendré doré
4	Châtain foncé Cendré doré
5	Châtain clair Cendré doré

Exemple II

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes conformes à l'invention
15 (en grammes):

Exemples	6	7	8	9
le N-(4-aminophényl)-3-hydroxy-pyrrolidine, 2HCl	0,3	0,25	0,2	0,25
p-toluenediamine	1,8	1,6	0,4	0,3
1,3-dihydroxybenzène	0,6	0,6	0,22	0,25
1-β-hydroxyéthoxy-2, 4 diaminobenzène, 2HCl	-	0,05	-	-
m-amino phénol	-	-	0,04	-
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun : identique à celui décrit ci dessus

Au moment de l'emploi, on a mélangé chaque composition tinctoriale avec une quantité égale d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) et présentant un pH d'environ 3.

Chaque mélange obtenu présentait un pH d'environ 9,5 et a été appliqué sur 5 des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Après 30 min., les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintes dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

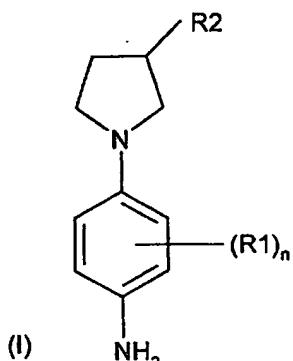
10

EXEMPLES	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS
6	Châtain naturel Doré
7	Châtain naturel Cendré doré mat
8	Blond foncé Cendré doré irisé
9	Châtain clair naturel Doré irisé

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée en ce 5 qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture,

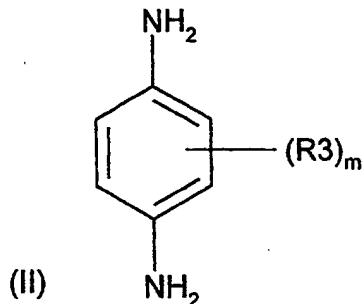
- une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinylique de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'halogène ; une chaîne carbonée en C₁-C₇, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant être sous forme de cycle ayant de 3 à 6 15 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupe SO₂ ou par un atome d'halogène, le radical R₁ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R₂ représente un radical hydroxyle, un groupement -OR dans lequel R 20 représente un radical alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, alcoxy en C₁-C₂, amino, et aminoalkyle en C₁-C₂, ou un radical en C₃-C₄ substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ; un groupement -NR'R" dans lequel R' et R" représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ 25 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, alcoxy en C₁-C₂, amino et aminoalkyle en C₁-C₂ ; un groupement acétoxy ; un groupement acétamido,
- n est égal à 0, 1 ou 2, étant entendu que lorsque n est égal à 2 alors les radicaux R₁ peuvent être identiques ou différents,
- une deuxième base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle

- R3 représente un atome d'halogène ; une chaîne carbonée en C₁-C₇,
 5 saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant être sous forme de cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupe SO₂ ou par un atome d'halogène, le radical R3 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, 10 nitro ou nitroso ;

- m est égal à 0, 1 ou 2, étant entendu que lorsque m est égal à 2 alors les radicaux R3 peuvent être identiques ou différents,

- au moins un coupleur 1,3-dihydroxybenzène pouvant être substitué sur le cycle benzénique par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyle, 15 alcoxy, amino, monoalkylamino, dialkylamino, halogène, -CO₂H, -SO₃H, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, ou leur sel d'addition avec un acide ou une base.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la première base d'oxydation de formule (I) est telle que R1 représente un radical choisi parmi les radicaux hydroxyle ; vinyle ; allyle ; alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, amino ou carboxy ; alcoxy en C₁-C₄ substitué par hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, amino ou carboxy, un halogène.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans laquelle la première base d'oxydation de formule (I) est telle que R1 représente un atome de brome ou de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, ou 3-hydroxyéthylxy.

4. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la première base d'oxydation de formule (I) est telle que n est égal à 0.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle la première base d'oxydation de formule (I) est telle que R2 représente un radical hydroxyle ou NR'R".

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans

5 laquelle la première base d'oxydation de formule (I) est telle que R2 représente un radical choisi parmi les radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di- alkylamino pouvant être substitué par un hydroxyle.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle R2 représente un radical choisi parmi les radicaux hydroxy, amino, méthylamino, diméthylamino,

10 hydroxyéthylamino.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle la deuxième base d'oxydation de formule (II) est telle que R3 représente un radical alkyle en C1-C4, de préférence en C1-C2.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans

15 laquelle la deuxième base d'oxydation de formule (II) est telle que m est égal à 1.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle la deuxième base d'oxydation de formule (II) est telle que m est égal à 0.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans laquelle le coupleur 1, 3-dihydroxybenzène est choisi parmi la résorcine, la 2-méthyl

20 résorcine, la 4-chlororésorcine, la 2-chlororésorcine, la 2-méthyl 5,6 dichlororésorcine.

12. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la première base d'oxydation de formule (I) est telle que n est égal à 0 et R2 représente un radical hydroxyle ou amino, la deuxième base d'oxydation de formule (II) est telle que m est 0 ou m est égal à 1 et R3 représente un groupe alkyle en C1-C4, et le coupleur est le 1, 3-dihydroxybenzène.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la première base d'oxydation, la deuxième base d'oxydation et le coupleur sont, chacun, présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, et les coupleurs hétérocycliques.

15. Composition selon la revendication 14 dans laquelle le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,001 à 10% en poids du poids total de la composition.

35 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles choisies parmi les paraphénylénediamines autres que celles de formule (I) ou (II) définies précédemment,

les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon la revendication 16 dans laquelle la ou les bases d'oxydation additionnelles sont présentes en quantité comprise entre 0,001 et 10 %, de 5 préférence entre 0,005 et 6 %, en poids du poids total de la composition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant de plus un colorant direct.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle que le rapport molaire entre la deuxième base d'oxydation de formule (II) et la 10 première base d'oxydation de formule (I) est supérieur à 2.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire entre le coupleur du type 1,3-dihydroxybenzène et la première base d'oxydation de formule (I) est supérieur à 2.

21. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier 15 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres au moins une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20, et qu'on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant.

22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel l'agent oxydant est choisi 20 parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases.

23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22 dans lequel l'agent oxydant est mélangé au moment de l'emploi à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 ou 22 dans lequel 25 l'agent oxydant est appliqué sous forme de composition oxydante simultanément ou séquentiellement à la composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 sur les fibres.

25. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs 30 compartiments, dans lequel un premier compartiment contient une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20 et un deuxième compartiment contient une composition oxydante.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D, Y	US 5 993 491 A (PAN YUH-GUO ET AL) 30 novembre 1999 (1999-11-30) * revendications 1,9,18,20,22,23 * ---	1,21	A61K7/13
D, Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) * abrégé * ---	1,21	
A	US 5 876 464 A (PAN YUH-GUO ET AL) 2 mars 1999 (1999-03-02) * colonne 2; revendications 1,2 * ---	1,21	
D, A	US 5 851 237 A (ANDERSON JAMES S ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * revendications 1,13,29 * ---	1,21	
E	WO 01 66071 A (LANG GERARD ; OREAL (FR)) 13 septembre 2001 (2001-09-13) * revendications 1,9,34,36 * ---	1,21,25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
E	WO 01 66072 A (LANG GERARD ; OREAL (FR)) 13 septembre 2001 (2001-09-13) * revendications 1,19,24,26 * ---	1,21,25	A61K
E	WO 01 68043 A (OREAL ; VIDAL LAURENT (FR); TERRANOVA ERIC (FR); SABELLE STEPHANE () 20 septembre 2001 (2001-09-20) * revendications 1,8,13,18,20 * ---	1,21,25	
2		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		16 janvier 2002	Voyiazoglou, D
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : arière-plan technologique			
O : divulgation non-écrite			
P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention			
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.			
D : cité dans la demande			
L : cité pour d'autres raisons			
& : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0103832 FA 603958**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-01-2002**.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5993491	A	30-11-1999	EP JP	0962452 A1 11349564 A	08-12-1999 21-12-1999
JP 11158048	A	15-06-1999		AUCUN	
US 5876464	A	02-03-1999	DE EP JP	69900350 D1 0937713 A1 11269143 A	22-11-2001 25-08-1999 05-10-1999
US 5851237	A	22-12-1998	EP	0891765 A2	20-01-1999
WO 0166071	A	13-09-2001	FR WO	2805737 A1 0166071 A1	07-09-2001 13-09-2001
WO 0166072	A	13-09-2001	FR WO	2805738 A1 0166072 A1	07-09-2001 13-09-2001
WO 0168043	A	20-09-2001	FR WO	2806299 A1 0168043 A2	21-09-2001 20-09-2001